



TITLE:

競合する異方性を持つ反強磁性体
 $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の磁気
的性質(北海道大学 理学部 物理学
教室,修士論文アブストラクト
1978年度)

AUTHOR(S):

小林, 誠

CITATION:

小林, 誠. 競合する異方性を持つ反強磁性体 $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の磁气的性質(北海道大学 理学部 物理学教室,修士論文アブストラクト 1978年度). 物性研究 1979, 32(3): 189-193

ISSUE DATE:

1979-06-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/89847>

RIGHT:

○北海道大学 理学部 物理学教室

目 次

1. 競合する異方性を持つ反強磁性体 $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の磁氣的性質
小林 誠
2. $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の多重臨界点近傍における臨界現象
佐々木 仁
3. $^3\text{He}/^4\text{He}$ Dilution Refrigerator (希釈冷凍器) の動作特性と $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 単結晶の磁性
佐藤和夫
4. 光散乱による KD_2PO_4 相転移の研究
澤藤宗彦
5. NbSe_3 (3セレン化ニオブ) の熱電能
高垣篤補
6. Pyrite 型 CoS_2 単結晶の磁気共鳴
真鍋和弘
7. 強誘電体 TGSe , DTGSe の結晶構造解析と相転移
山田光俊
8. 強誘電体 KH_2PO_4 の誘電的・弾性的性質について
平 和俊

競合する異方性を持つ反強磁性体 $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の磁氣的性質

小林 誠

〔序 論〕

多くの磁性体が低温で磁氣的な秩序状態を作るとは良く知られている。それならば性質の異なる磁性原子がランダムに配置されているような系では、秩序状態は存在するのであろうか。また存在するとしたらどのようなものであろうか。ランダム磁性の研究で最も興味を持たれる点はこのような問題であらう。我々はランダム磁性体のうち競合する異方性を持つ反強磁性体の問題に取り組んだ。容易軸が直交する2つの反強磁性体

$\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の混晶系について種々の実験的研究を行い、今まで実際の物質でははっきり確認されていなかったランダム系に特有な秩序相の存在をこの系において明瞭に見出し、またこの系の磁気的性質 (static) について、かなり解明することができた。

〔実験方法〕

試料は恒温槽で 85°C に保たれた飽和水溶液から水分をゆっくり蒸発させて作った。

$5\text{mm} \times 5\text{mm} \times 40\text{mm}$ 位の単結晶を作成するのに2週間から1ヶ月要した。なお、空気による Fe^{2+} の酸化を防ぐためいろいろ工夫した。 Fe , Co の濃度は化学分析により決定し、混晶の一様性は粉末試料についてのX線回折によりチェックした。帯磁率測定には交流法を用いた。また磁化過程は我々が開発した磁化曲線測定装置と 60KOe 超伝導マグネットを用いて測定した。なお、比熱測定は北大理学部 都先生のグループ、中性子回折は東大物性研 平川研究室との共同研究により行われた。

〔実験結果と考察〕

$\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は isomorphous な結晶であり, monoclinic な構造を持つ。両者は反強磁性体であって異方性エネルギーが非常に大きく Ising 的にふるまう。磁化容易軸は $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が結晶の b 軸, $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の場合 ac 面内の c 軸から 32° 傾いた方向である。比熱測定の代表的な結果を Fig. 1 に示す。測定温度範囲で比熱に2つの異常が見られる。高温側のピークは常磁性から反強磁性相への転移, 低温側の

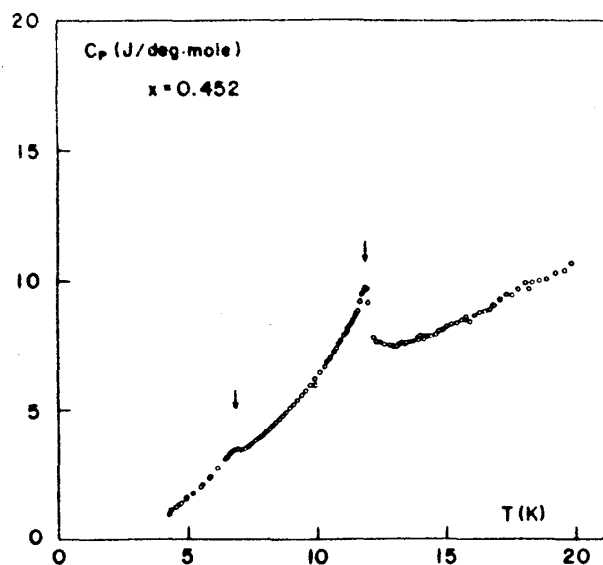


Fig. 1

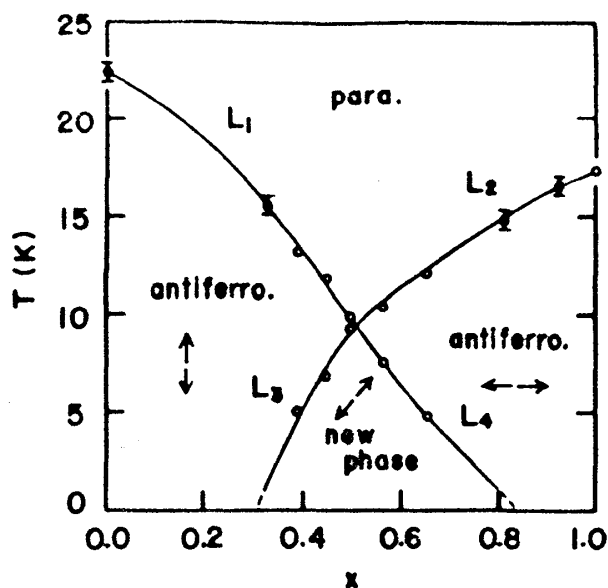


Fig. 2

ピークはさらに別の秩序相への転移を示している。ランダム系でこのように2回の転移を比熱測定で見出したのは我々が初めてである。Fig. 2 には比熱及び後で述べる帯磁率の測定から得られたこの系の温度対濃度の相図を示した。明らかに3種類の秩序相の存在を見ることができる。左右の領域はそれぞれ $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に類似な反強磁性相であり、中間濃度領域の秩序相はこれらとは異なるランダム系に特有な新しい秩序相と考えられる。新しい秩序相の場合について得られた中性子回折パターンを Fig. 3 に示す。(200), (020) は nuclear peak, (100), (010) は反強磁性的 order による magnetic peak である。よく知られているように中性子の散乱ベクトルと磁気モーメントが平行な場合、回折パターンは観測されない。したがって(100), (010) 両方のピークが現われたこの New phase の場合はスピンは全体として反強磁性的に order し、磁気モーメントの方向はb軸からもa軸からも傾いていると結論される。なお Co-rich の反強磁性相の場合には $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の場合と同じように(100) ピークしか観測されず、スピンは全体としてb軸方向を向いていることがわかった。以上の結果から中間濃度領域の試料は温度の変化に従って2種類の異なる秩序状態をとることになる。 相図

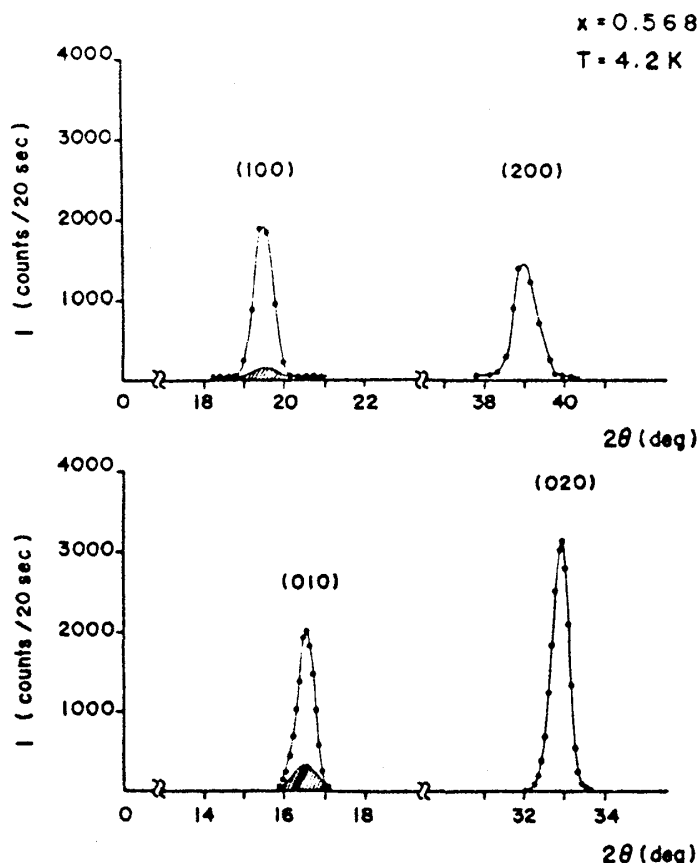


Fig. 3

(Fig. 2) で Co^{2+} が濃い場合 (例えば $x = 0.657$), “傾いた” 相から温度を上げてゆくと境界線 L_4 で容易軸方向が b 軸に向き変わり, 更に L_2 で常磁性状態になる。これを単結晶の帯磁率 (χ) で測定すると L_4 で χ_{a^*} , χ_c に異常が現われ, 次いで L_2 で χ_b に異常が現われることになる。このことは Fig. 4 ではっきり見ることができる。同様なことは Fe^{2+} が濃い場合についても言うことができる。ただしその場合は境界線 L_3 でスピンの ac 面内に向き変わるので χ_{a^*} , χ_c 及び χ_b に異常が現われる順序が逆になる (Fig. 5)。Fig. 6 に New phase の場合についての磁化過程を示す。 $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は容易軸方向に磁場をかけてゆくとメタマグネティックな転移を示す。ところが, 中間濃度領域のこの試料では a^* , b , c それぞれの軸における磁化曲線にはあまり差がない。すなわち, 非常に強い異方性が競合し合うことによって新しい相では異方性エネルギーが極端に小さくなっていることが実験的に明らかになった。

〔将来の課題〕

ランダム系では各格子点におけるスピンの熱平均値は場所によって種々の方向と大きさをとるものと考えられる。このようなスピンの方向及び大きさの分布はランダム磁性

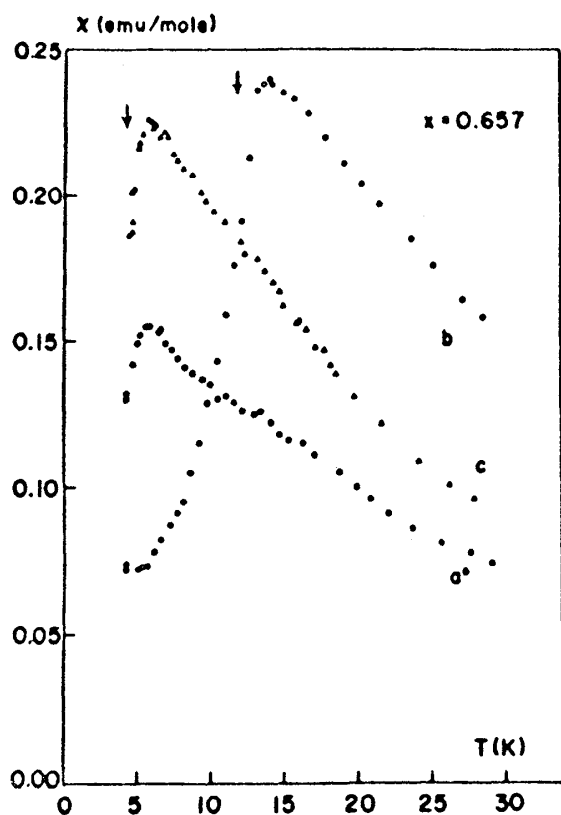


Fig. 4

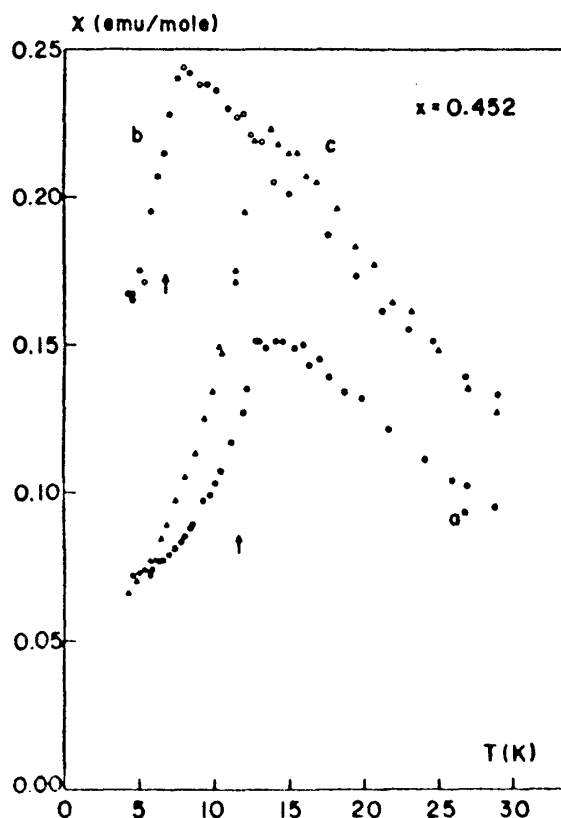


Fig. 5

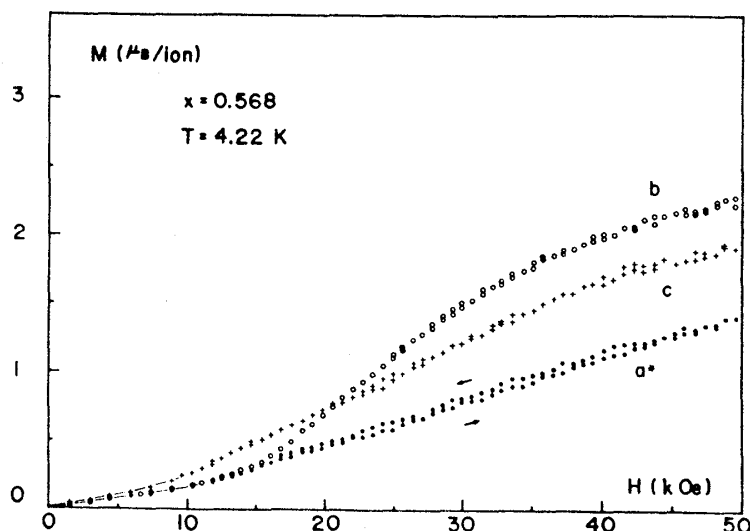


Fig. 6

にとって基本的なものであり、これを実験的にはっきりさせることは重要である。また温度・濃度・磁場の相図を完成させることは、ランダム系の磁氣的性質をより深く理解するためにも、また multicritical point の研究のためにも必要不可欠である。さらに dynamic な性質に目を向けるならば、この種のランダム系における dynamics はまったく手がつけられていない状態にあり、磁気共鳴・中性子の非弾性散乱などによる研究は非常に興味の持たれる分野である。

参 考 文 献

- F. Matsubara & S. Inawashiro: J. Phys. Soc. Japan **42** (1977) 1529.
 T. Oguchi & T. Ishikawa: J. Phys. Soc. Japan **45** (1978) 1213.
 L. Bevaart, E. Frikkee, J. V. Lebsque & L. J. de Jongh: Solid State Commun. **25** (1978) 539.
 L. Bevaart, E. Frikkee & L. J. de Jongh: Solid State Commun. **25** (1978) 1031.
 M. Kobayashi & K. Katsumata: J. Phys. Soc. Japan **45** (1978) 697.
 K. Katsumata, M. Kobayashi, T. Satō & Y. Miyako: Phys. Rev. **B19** (1979) No. 5.
 M. Kobayashi, K. Katsumata, T. Satō & Y. Miyako: J. Phys. Soc. Japan **46** (1979) (to be published).